

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 605 010**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **86 14090**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 G 65/48; C 07 D 213/63; C 08 F 138/00.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 9 octobre 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 15 du 15 avril 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE D'ETUDE DES MATERIAUX
ORGANQUES POUR LES TECHNOLOGIES AVANCEES.*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Annie Dussart-Lermusiaux ; Michel Senne-
ron ; Guy Rabilloud ; Bernard Sillion.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Institut français du pétrole.

⑤4 Compositions d'oligomères de polyaryloxy-pyridines à terminaisons acétyléniques, leur préparation, et les réseaux obtenus par leur polymérisation thermique.

⑤7 On décrit des compositions d'oligomères de polyaryloxy-pyridine à terminaisons acétyléniques, obtenues par formation d'une composition d'oligomères de polyaryloxy-pyridine à terminaisons halogénées à partir d'un diphénolate alcalin et d'une dihalogénopyridine, suivie d'une réaction d'éthynylation, et pouvant présenter un degré moyen de polycondensation de 1 à 50. Elles peuvent être utilisées pour former des réseaux réticulés par réaction de polyaddition des groupements éthyne.

FR 2 605 010 - A1

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions d'oligomères de polyaryloxypyridine terminés par des groupes fonctionnels acétyléniques. Elle concerne également la polymérisation thermique de ces compositions et les réseaux réticulés de polyaryloxypyridine qui sont formés au cours des réactions de poly-
5 addition des groupements éthylnyles.

Les compositions à base de polyaryloxypyridine à terminaisons acétyléniques de l'invention peuvent être employées comme liants dans la fabrication des matériaux composites, comme adhésifs, comme vernis de revêtement et comme matières premières pour faire des objets moulés et des matériaux cellulaires.

10 La recherche de nouveaux polymères thermostables thermodurcissables par des réactions d'addition qui ne dégagent pas de composés volatils au moment de la mise en oeuvre suscite beaucoup d'intérêt pour préparer des matériaux denses, homogènes et à faible porosité. Pour atteindre cet objectif, les réactions de polyaddition de groupes acétyléniques ont déjà été utilisées pour réticuler des monomères ou des oligomères
15 fusibles et solubles. Ces réactions se produisent en effet par simple chauffage des réactifs au moment de leur mise en oeuvre avec formation de systèmes denses et réticulés.

De telles réactions d'addition ont été décrites avec des composés aromatiques, aliphatiques ou arylaliphatiques contenant des enchainements amide, ester, éther, sulfone, cétone, imide, phénylène et quinoxaline. Ces réactions sont décrites par exemple dans les revues faites par P.M. Hergenrother, J. Macromol. Sci. Rev. 5 Macromol. Chem., 1980, C19, 1, par C.Y. Lee, I.J. Goldfarb, F.E. Arnold, T.E. Helminiak, A.C.S. Polymer Preprints, 1982, 24(2), 904 et 28th Natl. SAMPE Symposium, 1983, 699, par A.O. Hanky, Natl. SAMPE Symposium, 1983, 711 et par B.A. Reinhardt, G.A. Loughran, F.E. Arnold, Polym. Sci. Technol., 1984, 25, 40. D'autres exemples de ces réactions sont donnés entre autres dans les brevets U.S. 4 10 022 746, 4 098 767, 4 100 138, 4 131 625, 4 283 551 et dans le brevet Belge 898 889.

L'une des difficultés majeures rencontrée fréquemment avec les résines thermodurcissables basées sur les oligomères terminés par des fonctions acétyléniques, est que leur température de fusion ou de ramollissement est la plupart du temps supérieure à la température à laquelle il y a polymérisation des groupes acétyléniques. 15 On a en effet observé que les réactions de polymérisation de ces groupes commencent à une température relativement basse, généralement inférieure à 200°C. Les techniques d'analyse thermique, analyse calorimétrique différentielle et analyse thermomécanique, montrent que le seuil thermique de la polymérisation est souvent situé entre 120°C et 180°C. Dans ces conditions, il est préférable, pour contrôler le processus de polymérisation, d'employer des compositions ayant une température de 20 fusion ou de ramollissement assez largement inférieure à la température de début de polymérisation.

On sait que les polyéthers aromatiques, en particulier ceux dont les cycles aromatiques sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène placés en position méta ont des 25 températures de fusion assez basses puisque certains d'entre eux sont utilisés comme fluides thermostables. Mais la formation des liaisons éther entre des carbocycles aromatiques fait appel à des réactions de condensation qui se produisent à haute température et qui nécessitent la présence de systèmes catalytiques à base de cuivre.

On sait également que les atomes d'halogène placés en position ortho ou para d'un 30 atome d'azote hétérocyclique sont beaucoup plus réactifs que ceux qui sont fixés sur les atomes de carbone d'un carbocycle. Parmi les composés hétérocycliques azotés qui ont une bonne résistance à la chaleur et à l'oxydation, la pyridine présente l'avantage

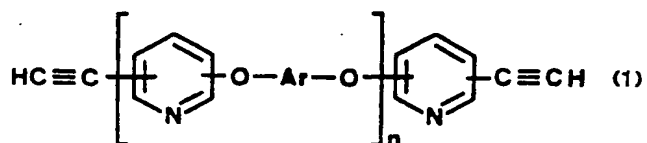
d'être accessible industriellement. De ce fait, ses dérivés dihalogénés sur les positions 2 et 4 ou 2 et 6 constituent de bonnes matières premières pour synthétiser des oligomères de polyéthers aromatiques-hétérocycliques.

5 L'un des objets de la présente invention est de décrire de nouvelles compositions contenant des groupes acétyléniques, caractérisées par un temps de gel relativement court à une température de préférence inférieure à 250°C, des conditions de mise en oeuvre facilitées par rapport aux résines connues dans l'art antérieur et conduisant à des produits finis ayant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

10 La présente invention concerne plus particulièrement la synthèse de nouvelles compositions d'oligomères de polyaryloxypyridine terminés par des groupes acétyléniques. Les résines de polyaryloxypyridine à terminaisons acétyléniques de l'invention présentent un intérêt exceptionnel car elles sont constituées de polyaryloxypyridine dont la température de fusion ou de ramollissement est pratiquement toujours inférieure à 200°C. Comme les enchaînements éther entre les cycles pyridine et les
15 carbocycles aromatiques sont en position méta sur la pyridine, les oligomères de polyaryloxypyridine de l'invention ont des propriétés de fusibilité, de solubilité et de souplesse tout à fait remarquables.

Un autre objet de l'invention concerne les produits réticulés obtenus au cours des réactions de polyaddition des groupes terminaux acétyléniques c'est à dire les réseaux
20 formés au cours de la polymérisation thermique de ces groupes. Ces réseaux se caractérisent par une très bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation.

L'invention a plus particulièrement pour objet des compositions d'oligomères de polyaryloxypyridine terminés par des groupes acétyléniques que l'on peut représenter
25 par la formule générale :



Dans cette formule, le radical Ar est un radical aromatique divalent, carbocyclique carbocyclique ou hétérocyclique, dont les deux valences sont sur des atomes de carbone distincts. Le radical Ar peut être formé d'un cycle ou de plusieurs cycles qui sont alors accolés ou reliés entre eux, chaque cycle étant formé de préférence de 5 à 7
5 atomes, dont une partie peut consister en atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote.

Lorsque le radical Ar comporte plusieurs cycles reliés entre eux, les éléments de liaison sont par exemple la liaison simple ou l'un des atomes et groupements suivants :

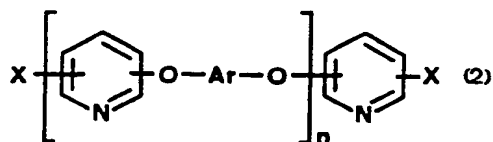
-O- ; -S- ; -SO- ; -SO₂- ; -CH₂- ; -C(CH₃)₂- ; -CO- ; -CHOH- ; -COO- ; -CONH- ;
-Si(CH₃)₂- ; -Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-.

10 Les éléments de liaison peuvent être également des radicaux divalents hydrocarbonés, partiellement ou totalement fluorés de type aliphatiques, arylaliphatiques ou cycloaliphatiques contenant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone.

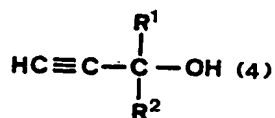
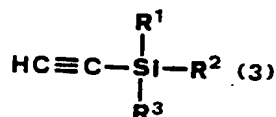
Les liaisons éthers entre le radical Ar et le cycle pyridine sont placées au milieu de ce dernier pour représenter l'existence d'isomères selon que les liaisons sont fixées sur
15 l'un des atomes de carbone situés en position 2, 4 ou 6 de la pyridine.

n est un nombre qui indique le degré moyen de polycondensation. Il peut prendre par exemple une valeur de 1 à 50; le nombre n n'est pas toujours accessible directement, mais sa valeur moyenne se déduit des proportions molaires respectives des réactifs utilisés pour préparer les compositions d'oligomères de polyaryloxy-pyridine.

20 La méthode générale de synthèse des compositions de formule générale (1) consiste en une réaction d'éthynylation d'une composition d'oligomères de polyaryloxy-pyridine à terminaisons halogénées, que l'on peut représenter par la formule générale

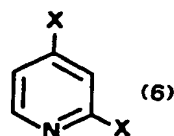
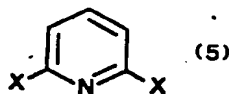


avec des composés porteurs d'une fonction acétylène de formules générales



5 Dans ces formules, X représente un atome d'halogène, de préférence le brome ou le chlore, Ar a la signification indiquée précédemment, R¹, R² et R³, identiques ou différents, sont des restes monovalents d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ayant de 1 à 13 atomes de carbone. Parmi les groupes qui conviennent plus particulièrement, on peut citer les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tertibutyle, vinyle, isopropényle, phényle ou tolyle.

10 Les compositions d'oligomères de polyaryloxypyridine à terminaisons halogénées de formule générale (2) peuvent être préparées par réaction d'une dihalogéno-2,6 pyridine ou d'une dihalogéno-2,4 pyridine de formules :



avec un défaut par rapport à la stoechiométrie moléculaire, d'au moins un diphénolate de formule générale :



dérivé du diphenol correspondant.

Dans ces formules, X et Ar ont la signification indiquée précédemment et M représente un atome de métal alcalin, de préférence le sodium ou le potassium.

20 Parmi les diphenols qui conviennent plus particulièrement dans l'invention, on peut citer le dihydroxy-1,2 benzène, le dihydroxy-1,3 benzène, le dihydroxy-1,4 benzène, les dihydroxytoluènes, les dihydroxyxylènes, les dihydroxynaphtalènes, le dihydroxy-2,2' biphenyle, le dihydroxy-3,3' biphenyle, le dihydroxy-4,4' biphenyle, le

5 bis(hydroxy-3 phényl) méthane, le bis(hydroxy-4 phényl) méthane, le bis(hydroxy-3 phényl) éther, le bis(hydroxy-4 phényl) éther, le bis(hydroxy-3 phényl) sulfure, le bis(hydroxy-4 phényl) sulfure, la bis(hydroxy-3 phényl) sulfone, la bis(hydroxy-4 phényl) sulfone, le bis(hydroxy-3 phényl) sulfoxyde, le bis(hydroxy-4 phényl) sulfoxyde, la dihydroxy-3,3' benzophénone, la dihydroxy-4,4' benzophénone, le bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane, le bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propane, le bis(hydroxy-3 phényl) diméthylsilane, le bis(hydroxy-4 phényl) diméthylsilane, le bis(hydroxy-3 phényl)-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane, et le bis(hydroxy-4 phényl)-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane.

10 Parmi les dihalogénopyridines utilisables plus particulièrement dans le cadre de la présente invention, on peut citer la difluoro-2,6 pyridine, la dichloro-2,6 pyridine, la dibromo-2,6 pyridine, la diiodo-2,6 pyridine, la difluoro-2,4 pyridine, la dichloro-2,4 pyridine, la dibromo-2,4 pyridine et la diiodo-2,4 pyridine.

15 Les compositions de formule générale (1) sont préparées en deux étapes principales consécutives avec isolement des composés intermédiaires qui sont respectivement : a) - la préparation d'oligomères de polyaryloxy-pyridine à terminaisons halogénées de formule (2); et b) - la réaction d'éthynylation desdites compositions qui consiste à substituer les atomes d'halogène par un composé acétylénique dont l'un des sites réactifs est protégé par un groupe protecteur, cette réaction étant effectuée en
20 présence d'un système catalytique, puis à débloquer la fonction acétylénique bloquée.

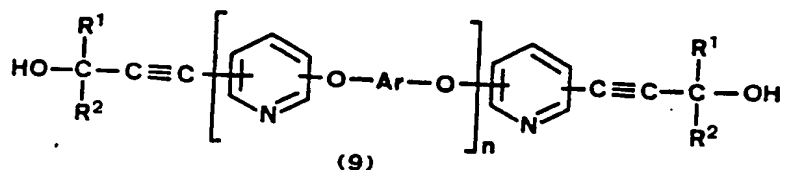
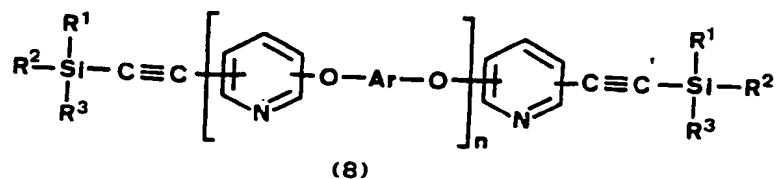
Dans la première étape, les compositions de polyaryloxy-pyridine à terminaisons halogénées (2) sont elles-mêmes préparées en deux réactions successives avec ou sans isolement des composés intermédiaires.

25 Dans la première réaction, un diphenol est transformé en diphénolate alcalin de formule (7) par réaction avec un métal alcalin, un hydroxyde, un carbonate ou un alcoolate de métal alcalin. Cette réaction est effectuée selon des méthodes bien connues, de préférence en solution dans un solvant organique polaire auquel on peut ajouter un hydrocarbure aliphatique ou aromatique qui permet d'éliminer l'eau de la réaction, lorsqu'il y en a, par distillation azeotropique. Dans tous les cas, il est
30 préférable de maintenir le milieu réactionnel à l'abri de l'humidité.

Dans la seconde réaction, la dihalogénopyridine de formule (5) ou (6) est ajoutée au diphénolate (7), dans des proportions moléculaires telles qu'il y ait toujours un défaut de ce dernier réactif. Ainsi la proportion molaire du diphénolate (7) à la dihalogénopyridine (5) ou (6) est en général d'environ 1/1,02 à 1/2, de manière que l'on obtienne une composition d'oligomères de polyaryloxypyridine à terminaisons halogénées de formule générale (2) avec un degré moyen de polycondensation convenable (n de 1 à 50). Cette réaction de condensation qui conduit à la formation d'enchaînements éther est effectuée par chauffage entre 50 et 300°C, de préférence entre 90 et 250°C. Elle peut être effectuée à la fusion des réactifs, mais il est préférable d'employer un solvant organique polaire comme par exemple la N-méthyl pyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le diméthylacétamide ou le diméthylformamide.

La deuxième étape consiste en une réaction de substitution des groupes halogènes terminaux des compositions de polyaryloxypyridine (2) par des composés acétyléniques dont l'un des sites réactifs est protégé par un groupe protecteur. Lesdits composés étant représentés par les formules générales (3) et (4), suivi de l'élimination de ce groupe protecteur.

La réaction des polyaryloxypyridines à terminaisons halogénées (2) avec les composés acétyléniques (3) ou (4) est effectuée de préférence en solution dans un solvant organique, en présence d'un composé basique susceptible de fixer les atomes d'halogènes terminaux qui sont éliminés sous forme d'hydracide et d'un système catalytique comprenant des composés du cuivre et du palladium et, éventuellement, un agent de coordination. Cette réaction conduit à des polyaryloxypyridines de formules générales :



La réaction de substitution des atomes d'halogène par les composés acétyléniques (4) ou (5) est effectuée par chauffage entre 20°C et 200°C, de préférence de 50°C à 120°C, en solution dans un solvant qui peut être un solvant organique inerte vis à vis des produits en réaction, mais qui peut être également le composé basique utilisé pour fixer l'hydracide.

Les polyaryloxypyridines à terminaisons acétyléniques de formule (1) sont alors obtenues par désilylation des compositions de formule (8) ou par élimination d'une cétone de formule R^1-CO-R^2 dans les compositions de formule (9)

Parmi les composés du palladium utilisables avantageusement dans le système catalytique, on peut citer les composés de formules générales $Pd(PR_3)_4$, $Pd(PR_3)_2X_2$, $Pd(O_2CR)_2$, $Pd(O_2CR)(PR_3)_2$ et $Pd(AsR_3)_2X_2$ dans lesquelles X est un atome d'halogène et R représente un groupe alkyle, aralkyle ou aryle. Comme exemple de ces composés, on peut citer l'acétate de palladium, le diacétato bis(triphénylphosphine) palladium, le dichloro bis(triphénylphosphine) palladium, le tétrakis(triphénylphosphine) palladium, le bis(bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane) palladium et le dichloro bis(triphénylarsino) palladium.

Parmi les composés du cuivre utilisables dans le système catalytique, on peut citer le chlorure cuivreux, l'iodure cuivreux, le bromure cuivreux, l'oxyde cuivreux et le cyanure cuivreux.

Les agents de coordination que l'on peut ajouter au système catalytique sont généralement des dérivés du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine, comme par exemple, la triphénylphosphine, la tris(ortho-tolyl) phosphine, la triphénylarsine et la triphénylstibine.

Les composés basiques qui servent, entre autre, à capter les molécules d'hydracide libérées au cours de la réaction sont de préférence des composés aminés parmi lesquels on peut citer les amines primaires comme l'hexylamine, la benzylamine et l'aniline, les amines secondaires comme la diméthylamine, la diéthylamine, la méthyléthylamine, la N-méthylaniline, la N-éthylaniline et la pipéridine et les amines tertiaires comme la triméthylamine, la triéthylamine, la N,N-diméthylaniline, la benzyldiméthylamine, et la N,N,N',N'-tétraméthyl éthylènediamine.

Les amines ayant une température d'ébullition comprise entre 50°C et 150°C comme la diéthylamine, la triéthylamine et la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine sont particulièrement bien adaptées.

5 La substitution des atomes d'halogène des polyaryloxyypyridines (2) par les composés acétyléniques (3) ou (4) peut être effectuée en solution dans l'un des composés aminés cités ci-dessus, mais il est également possible d'ajouter au milieu réactionnel un autre solvant qui peut être un hydrocarbure comme par exemple l'hexane ou le benzène, un hydrocarbure halogéné comme le dichlorométhane ou le chloroforme, ou un éther comme l'éther de diéthyle, l'éther de dibutyle, le tétrahydrofurane, 10 l'acétate d'éthyle ou le dioxanne.

La réaction de désilylation des polyaryloxyypyridines de formule (8) est effectuée en solution dans un mono-alcool aliphatique, comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou le tertiobutanol en présence d'une base minérale comme l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium ou le fluorure de potassium, à une température de préférence comprise entre 50°C et 150°C et de 15 préférence en atmosphère inerte. Cette réaction de désilylation peut être faite en utilisant uniquement comme solvant le mono-alcool mail il est également possible d'ajouter au milieu réactionnel un co-solvant inerte comme l'éther de diéthyle, le tétrahydrofurane ou le dioxanne.

20 La réaction d'élimination des cétones sur les polyaryloxyypyridines de formule (9) est effectuée en solution dans un solvant organique qui peut être un hydrocarbure, un éther, une amine, un aldéhyde, un alcool ou un ester, en présence d'une base minérale comme l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium à une température comprise entre 50°C et 150°C et de préférence en milieu anhydre et en 25 atmosphère inerte.

Les compositions à base de polyaryloxyypyridine à terminaisons acétyléniques de l'invention sont des compositions thermodurcissables. Le processus réactionnel qui permet de transformer, par chauffage, les oligomères fusibles et solubles en systèmes denses et réticulés n'est pas une réaction simple. Il y a superposition de plusieurs 30 réactions de polymérisation et de cyclotrimérisation qui conduisent finalement au système réticulé.

5 D'une façon générale, les compositions de l'invention sont polymérisées par chauffage à une température comprise entre 100°C et 250°C, pendant un temps qui varie de quelques minutes à quelques heures. Après la phase de polymérisation, le degré de réticulation peut encore être augmenté par un traitement thermique complémentaire à plus haute température, par exemple de 200°C à 300°C.

Cette opération permet de poursuivre en phase solide les réactions de polymérisation et d'accroître la température de transition vitreuse des polymères de plusieurs dizaines de degrés centigrades.

10 Les polymères réticulés obtenus par polymérisation thermique des compositions de polyaryloxy pyridine à terminaisons acétyléniques se caractérisent par une excellente tenue à la chaleur et à l'oxydation. Ainsi lorsque la réaction de polymérisation est conduite à 180°C pendant deux heures, l'analyse thermogravimétrique isotherme à 300°C pendant 20 heures montre que la perte de poids des systèmes les plus fortement réticulés est inférieure à 3%.

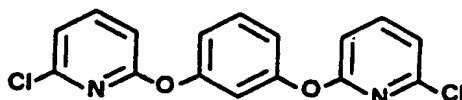
15 L'invention sera décrite de façon plus précise en liaison avec les exemples spécifiques ci-après dans lesquels les détails sont donnés à titre illustratif et non limitatif. Dans ces exemples, les réactions de polycondensation sont effectuées sous agitation et en atmosphère inerte d'azote ou d'argon pour éviter toute réaction d'oxydation. Les produits obtenus sont caractérisés par l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13, l'analyse enthalpique différentielle et la chromatographie d'exclusion stérique. Le degré de polycondensation des polyaryloxy pyridines est déterminé par chromatographie sur gel perméable et par le dosage des groupes halogène terminaux, dosage qui est exprimé en poids d'halogène dans 100 grammes de produit.

25 Exemple 1

30 Un mélange de 59,2 grammes (0,4 mole) de dichloro-2,6 pyridine, 22 grammes (0,2 mole) de dihydroxy-1,3 benzène, 41,49 grammes de carbonate de potassium, 110 cm³ de N-méthyl pyrrolidinone-2 et 75 cm³ de toluène est chauffé pendant 7 heures à 130°C avec élimination, par distillation azeotropique, de l'eau formée au cours de la réaction. Le toluène est ensuite distillé et la solution est versée dans un litre d'eau. Le produit qui précipite est lavé à l'eau, filtré et séché à 50°C sous pression réduite.

Le produit obtenu avec un rendement de 90% (59,9 g) a une température de fusion de 81°C. L'analyse de ce composé, dont la masse moléculaire est de 333 grammes, permet de l'identifier au bis(chloro-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène répondant à la formule :

5



Exemples 2 à 8

Une série de polyaryloxypyridines terminées par des fonctions halogénées est préparée en utilisant les conditions expérimentales de l'exemple 1 avec les réactifs indiqués dans le tableau 1.

10

TABLEAU 1

	Exemple n°	Diphénol ¹⁾	Dihalogéno pyridine	Rendement (%)
15	2	R	Dibromo-2,6	91
	3	A	Dichloro-2,6	96
	4	A	Dibromo-2,6	94
	5	F	Dibromo-2,6	63
20	6	S	Dibromo-2,6	90
	7	A	Dibromo-2,4	89
	8	A	Dichloro-2,4	95

¹⁾ Les diphénols utilisés sont les suivants :

A : Bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane

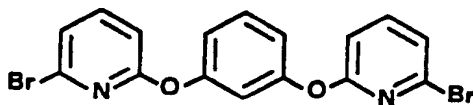
25 F : Bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propane

S : Bis(hydroxy-4 phényl) sulfure

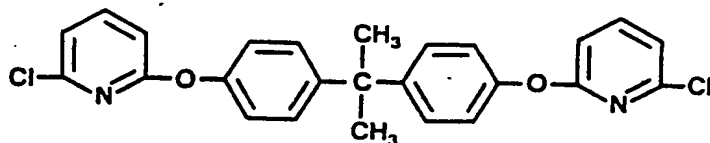
R : Dihydroxy-1,3 benzène (résorcinol)

Les quantités employées correspondent à 0,4 mole de dihalogénopyridine, 0,2 mole de diphenol, 0,3 mole de carbonate de potassium, 110 cm³ de N-méthyl pyrrolidinone-2 et 75 cm³ de toluène. Les analyses chimiques et spectroscopiques des produits formés dans ces réactions permettent de les identifier respectivement aux composés suivants:

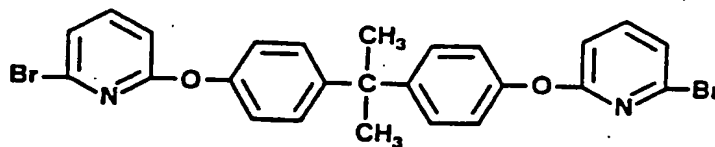
Exemple 2 : Bis(bromo-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène ayant une température de fusion de 93°C et une masse moléculaire de 422 grammes. Ce composé peut être représenté par la formule chimique suivante :



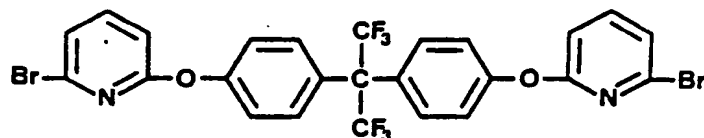
Exemple 3 : Bis((chloro-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 propane ayant un point de fusion de 142°C et une masse moléculaire de 451 grammes et répondant à la formule suivante :



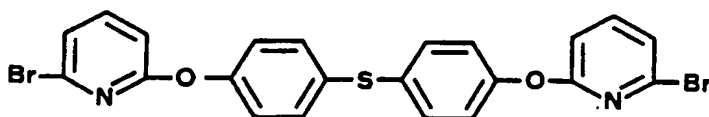
Exemple 4 : Bis((bromo-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 propane ayant un point de fusion de 127°C et une masse moléculaire de 540 grammes dont la formule moléculaire est la suivante :



Exemple 5 : Bis((bromo-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propane ayant une température de fusion de 120°C, une masse moléculaire de 648 grammes et qui répond à la formule suivante :



Exemple 6 : Bis((bromo-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl) sulfure ayant une température de fusion de 82°C et une masse moléculaire de 530 grammes. Ce composé est représenté par la formule suivante :

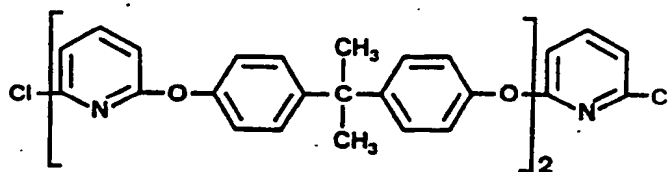


Exemple 7 : L'analyse chromatographique montre que le produit obtenu est un mélange de trois composés qui sont probablement le bis((bromo-2 pyridyl-4 oxy)-4 phényl)-2,2 propane, le bis((bromo-4 pyridyl-2 oxy)-4 phényl)-2,2 propane et le ((bromo-2 pyridyl-4 oxy)-4 phényl (bromo-4 pyridyl-2 oxy)-4' phényl)-2,2 propane.

Exemple 8 : Comme dans l'exemple 7, l'analyse chromatographique montre que le produit obtenu est également un mélange de deux ou trois isomères.

Exemple 9

Un mélange de 11,4 grammes (0,05 mole) de bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane, 4 grammes (0,1 mole) d'hydroxyde de sodium, 17 cm³ de diméthylsulfoxyde et 10 cm³ de toluène est chauffé pendant 4 heures à 120-130°C, avec élimination de l'eau formée au cours de la réaction par distillation azéotropique du mélange eau-toluène. Le toluène est ensuite distillé en totalité avant addition de 11,1 grammes (0,075 mole) de dichloro-2,6 pyridine. La réaction d'éthérification est effectuée par chauffage du milieu réactionnel pendant 4 heures à 150°C. Le mélange refroidi est versé dans une solution aqueuse normale d'hydroxyde de sodium. Le précipité qui s'est formé est isolé par filtration, lavé à l'eau et séché à poids constant à 50°C sous pression réduite. Le produit obtenu avec un rendement de 97% peut être identifié à une polyaryloxypyridine de formule :

**Exemples 10 à 15**

5 Une série de polyaryloxypyridines terminées par des fonctions halogénées, ayant un degré de polycondensation (\overline{DP}_n) compris entre 2 et 50, est préparée dans les conditions expérimentales de l'exemple 9. Le poids en grammes de dihalogénopyridine, indiqué dans le tableau 2, est mis en réaction avec 13,7 grammes (0,06 mole) de bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane et 4,8 grammes (0,12 mole) de soude.

TABLEAU 2

10

15

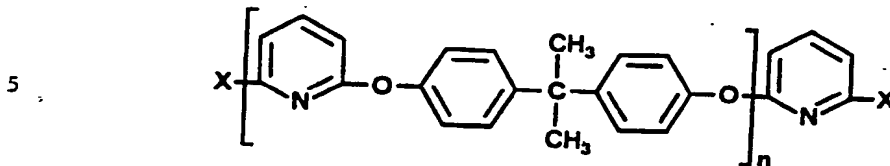
20

Exemple n°	dichloro-2,6 pyridine	dibromo-2,6 pyridine	\overline{DP}_n	
			Calc ¹⁾	Trouvé ²⁾
10		18,95	3	2,5
11	10,66		5	2,5
12		16,58	6	5,92
13	9,77		10	3,6
14		15,16	15	9,2
15		14,50	50	20,3

¹⁾Calculé à partir des proportions respectives de dihalogénopyridine et de diphenol.

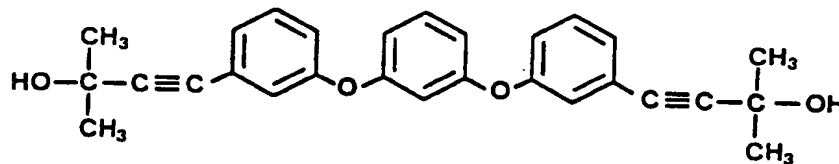
²⁾Trouvé par l'analyse élémentaire quantitative des atomes d'halogène.

Selon que le produit de départ est la dibromo-2,6 pyridine ou la dichloro-2,6 pyridine, les polymères préparés dans les exemples 10 à 15 répondent à la formule suivante dans laquelle X est l'atome d'halogène (brome ou chlore) et n prend la valeur indiquée pour le \overline{DP}_n dans le tableau 2.

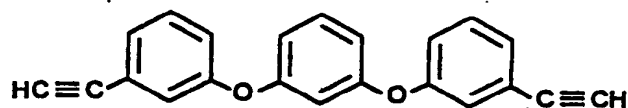


Exemple 16

Un mélange de 10,57 grammes (0,025 mole) de bis(bromo-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène préparé dans l'exemple 2, 5,04 grammes (0,06 mole) de méthyl-2 butyn-3-ol-2, 0,075 gramme (0,1 mmole) de bis(triphénylphosphine) dichloropalladium, 0,4 gramme (1,5 mmole) de triphénylphosphine, 0,075 gramme (0,395 mmole) d'iodure cuivreux et 50 cm³ de triéthylamine est chauffé pendant 6 heures à 110°C en atmosphère d'argon. Le mélange refroidi est filtré pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans de l'éther éthylique et cette solution est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée. L'évaporation de l'éther donne avec un rendement de 66% un produit qui peut être identifié au bis((hydroxy-3 méthyl-3 butynyl)-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène ayant un point de fusion de 143°C et représenté par la formule :

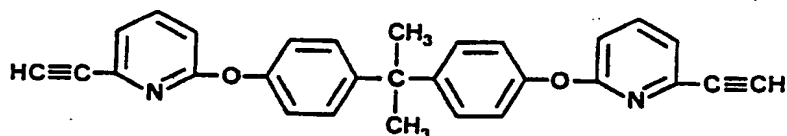


Une solution de 3,21 grammes (7,5 mmole) de ce composé dans 35 cm³ de toluène anhydre est chauffée au reflux du solvant, en présence de 0,5 gramme d'hydroxyde de sodium, pendant 2 heures. La solution est refroidie, filtrée et le toluène est distillé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans l'éther, lavé plusieurs fois à l'eau pour donner, après évaporation de l'éther, un produit solide dont la température de fusion est de 100°C. Ce composé qui est obtenu avec un rendement de 50% est identifié au bis(éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène de formule :

**Exemple 17**

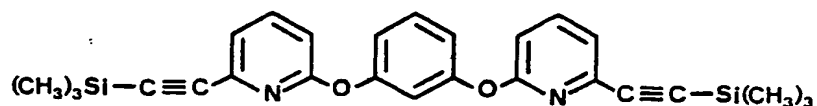
Les conditions expérimentales de l'exemple 16 sont utilisées pour préparer le bis((éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 propane à partir du composé halogéné décrit dans l'exemple 3.

Le composé obtenu a une température de fusion de 103°C et une masse moléculaire de 430 grammes par mole et il répond à la formule suivante :

**Exemple 18**

Un mélange de 16,88 grammes (0,04 mole) de bis(bromo-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène, obtenu comme décrit dans l'exemple 2, 10 grammes (0,1 mole) d'éthynyltriméthylsilane, 0,1 gramme (0,14 mmole) de bis(triphénylphosphine)-dichloropalladium, 0,3 gramme (1,15 mmole) de triphénylphosphine, 0,1 gramme (0,5 mmole) d'iodure cuivreux et 100 cm³ de triéthylamine est chauffé pendant 7 heures à 50°C en autoclave. Le mélange refroidi est filtré et la triéthylamine est distillée sous pression réduite.

Le résidu est dissous dans l'éther, lavé à l'eau et l'éther est évaporé pour donner un produit brut qui est recristallisé dans l'heptane. Le rendement en produit pur est de 70%. Le composé obtenu a une température de fusion de 107°C et il est identifié au bis((triméthylsilyl-2 éthynyl)-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène répondant à la formule



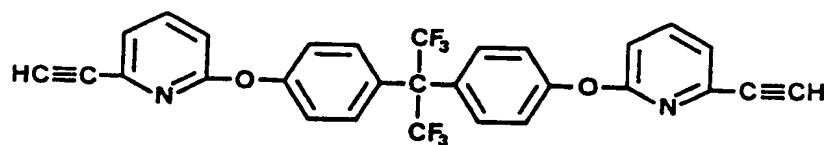
- 5 Une solution de 2,28 grammes (5 mmole) de ce composé dans 10 cm³ de méthanol est agitée à la température ambiante avec 0,56 gramme (0,01 mole) d'hydroxyde de potassium pendant une heure. Après addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3N (5 cm³), la solution est concentrée sous pression réduite, reprise à l'éther éthylique et lavée plusieurs fois à l'eau. L'éther est évaporé pour donner un produit brut qui est recristallisé dans le cyclohexane. Le rendement en produit pur est de 50% et ses caractéristiques sont identiques à celles qui sont décrites dans l'exemple 16.

Exemples 19 à 21

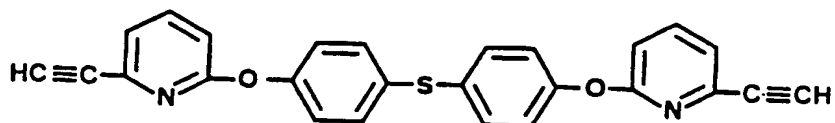
- 10 Les conditions expérimentales de l'exemple 18 sont employées pour préparer des polyaryloxypyridines à terminaisons acétyléniques à partir des composés halogénés décrits dans les exemples 4, 5 et 6. L'analyse des produits obtenus dans ces réactions donne les résultats suivants.

- 15 Exemple 19 : Bis((éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 propane identique au composé préparé dans l'exemple 17. .

Exemple 20 : Bis((éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propane ayant une masse moléculaire de 538 grammes par mole, une température de fusion de 129°C et qui répond à la formule suivante :



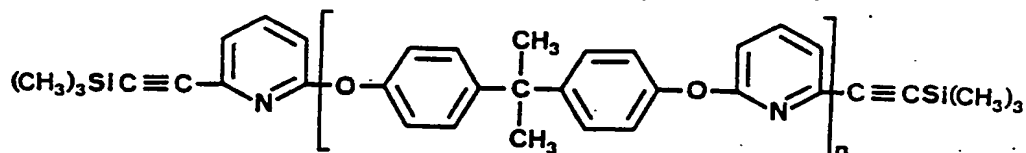
- 20 Exemple 21 : Bis((éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl) sulfure dont la température de fusion est de 97°C, la masse moléculaire de 420 grammes par mole et qui peut être représenté par la formule :



Exemple 22

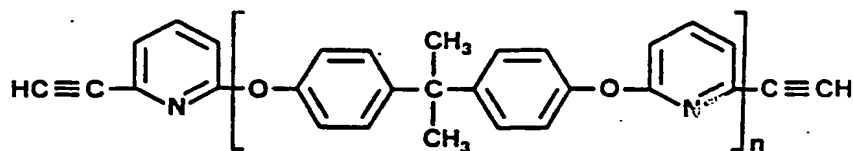
Un mélange de 7 grammes de polyaryloxy pyridine dibromée comme obtenu dans l'exemple 12, 0,67 gramme (6,86 mmole) d'éthynyltriméthylsilane, 0,0092 gramme (0,0131 mmole) de bis(triphénylphosphine) dichloropalladium, 0,0092 gramme (0,048 mmole) d'iodure cuivreux, 0,0276 gramme (0,105 mmole) de triphénylphosphine, 10 cm³ de triéthylamine et 40 cm³ d'acétate d'éthyle est chauffé pendant 24 heures à 50°C en autoclave.

Le mélange refroidi est filtré et les solvants sont distillés sous pression réduite. Le résidu est broyé dans du méthanol, filtré et séché pour donner un produit dont le point de fusion est de 86°C et qui peut être représenté par la formule :



Une solution de 2 grammes de ce produit dans un mélange de 3 cm³ de méthanol et 2 cm³ de dioxanne est agité à température ambiante avec 0,1 gramme d'hydroxyde de potassium, pendant une heure sous atmosphère inerte. Après addition de 1 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3N, le mélange est concentré sous pression réduite, puis redissout dans de l'acétate d'éthyle et lavé plusieurs fois à l'eau

La phase organique est séparée, séchée et amenée à sec par évaporation du solvant. Le résidu est broyé dans du méthanol, filtré et séché. Le produit obtenu a une température de fusion de 71°C, une masse moléculaire, mesurée par chromatographie sur gel perméable, de 1748 grammes par mole et il peut être représenté par la formule suivante d'un (éthynyl pyridylène-2,6) poly(oxyphénylène-1,4-(méthyl-1 éthylidène)- phénylèneoxy-1,4-pyridylène-2,6)-éthynyle dans laquelle n est à peu près égal à 5,4.



Exemples 23 à 25

5 Les conditions expérimentales de l'exemple 22 sont utilisées pour préparer des oligomères répondant à la formule indiquée ci-dessus pour un (éthynyl pyridylène-2,6) poly(oxyphénylène-1,4-(méthyl-1 éthylidène)-phénylèneoxy-1,4-pyridylène-2,6)-éthynyle en partant des composés dihalogénés décrits dans les exemples 10, 14 et 15. L'analyse des produits obtenus après fixation du triméthylsilylacétylène et désilylation en milieu basique indique que les polymères ont les caractéristiques suivantes.

10 Exemple 23 : $n = 2,5$; température de fusion = 83°C ; masse moléculaire moyenne comprise entre 890 à 1000 grammes par mole.

Exemple 24 : $n = 9$; température de ramollissement = 69°C ; masse moléculaire moyenne comprise 2900 à 3500 grammes par mole.

Exemple 25 : $n = 20$; température de ramollissement = $80-110^{\circ}\text{C}$; masse moléculaire moyenne comprise entre 6200 et 8400 grammes par mole.

15 Exemple 26

Le bis(éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-1,3 benzène préparé dans l'exemple 16 est étudié avec un appareil d'analyse calorimétrique différentielle programmé pour une montée en température de 10°C par minute.

20 Le thermogramme obtenu lors du premier passage présente un pic endothermique de fusion à 100°C et un pic exothermique de polymérisation qui commence vers 115°C et se termine vers 260°C .

25 Lorsque le produit est maintenu pendant 2 heures à 180°C puis ramené à la température ambiante, le thermogramme obtenu en analyse calorimétrique différentielle montre que les pics de fusion et de polymérisation ont pratiquement disparu et au second passage il n'apparaît aucune variation de pente qui correspondrait à une température de transition vitreuse.

Le matériau obtenu après deux heures de polymérisation à 180°C est examiné en analyse thermogravimétrique dynamique avec des vitesses de montée en température

de 1 et 5°C par minute. Cette méthode permet de déterminer la stabilité thermique du produit avec plus de précision car le seuil de dégradation thermique varie en fonction du programme de montée en température.

5 Dans le premier cas, les seuils de décomposition sont situés à 356°C à l'air et à 379°C sous argon. Dans le second cas, la décomposition commence à 402°C à l'air et en atmosphère inerte.

Lorsque le matériau est étudié en analyse thermogravimétrique isotherme à 300°C à l'air, la perte de poids est de 2,7% après 20 heures de traitement.

Exemples 27 à 29

10 Les analyses thermiques décrites dans l'exemple 26 sont réalisées sur le bis((éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 propane de l'exemple 19, sur le bis((éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl)-2,2 hexafluoro-1,1,1,3,3,3 propane de l'exemple 20 et sur le bis((éthynyl-2 pyridyl-6 oxy)-4 phényl) sulfure de l'exemple 21.
Les résultats obtenus sont les suivants.

15	Exemple n°	27	28	29
	Résine de l'exemple	19	20	21
	Température de fusion	103°C	129°C	97°C
	Début de polymérisation	130°C	130°C	135°C
	Fin de polymérisation	295°C	305°C	290°C
20	Transition vitreuse	néant	néant	néant
	Seuil de décomposition à l'air	385°C	373°C	345°C
	Seuil de décomposition sous argon	390°C	394°C	360°C

Exemples 30 à 32

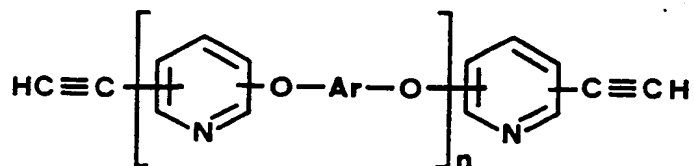
25 Les analyses thermiques sont effectuées sur les oligomères de plus forte masse moléculaire dont la synthèse est décrite dans les exemples 22, 23 et 24 avec les résultats suivants.

Exemple n°		30	31	32
5	Résine de l'exemple	22	23	24
	DPn de la résine	5,4	2,5	9
	Début de polymérisation	135°C	130°C	135°C
	Fin de polymérisation	290°C	285°C	290°C
	Transition vitreuse :			
10	- après 2 heures à 180°C	94°C	116°C	88°C
	- après 16 heures à 250°C	113°C	140°C	109°C
	Seuil de décomposition à l'air	297°C	344°C	295°C
	Seuil de décomposition sous argon	297°C	365°C	295°C

REVENDICATIONS

1- Compositions d'oligomères de polyaryloxypyridine à terminaisons acétyléniques, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par formation d'une composition de polyaryloxypyridine à terminaisons halogénées à partir d'au moins un diphénolate alcalin et d'au moins une dihalogénopyridine, suivie d'une réaction d'éthynylation.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est représentée par la formule générale



dans laquelle Ar représente un radical aromatique divalent, carbocyclique ou hétérocyclique, formé d'un ou de plusieurs cycles accolés ou reliés entre eux par une liaison simple ou par un atome ou groupement divalent, les deux valences dudit radical aromatique Ar étant situées sur deux atomes de carbone distincts; et n représente le degré moyen de polycondensation.

3- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit degré moyen de polycondensation a une valeur de 1 à 50.

4- Procédé de préparation d'une composition d'oligomères selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend

a) la préparation d'une composition de polyaryloxypyridine à terminaisons halogénées par une méthode dans laquelle :

- (i) on prépare un diphénolate alcalin en faisant réagir un diphénol avec un réactif alcalin choisi parmi les métaux alcalins, leurs hydroxydes, leurs carbonates et leurs alcoolates; et

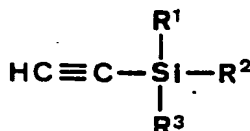
- (ii) on fait réagir le diphénolate alcalin obtenu avec une dihalogénopyridine, ledit diphénolate alcalin étant en défaut moléculaire par rapport à ladite dihalogénopyridine, de manière à obtenir une composition d'oligomères de polyaryloxypyridine à terminaisons halogénées que l'on sépare du milieu réactionnel; et

b) la transformation de ladite composition d'oligomères de polyaryloxypyridine à terminaisons halogénées en une composition de polyaryloxypyridine à terminaisons acétyléniques par une méthode dans laquelle :

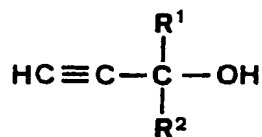
- (iii) on fait réagir ladite composition d'oligomères de polyaryloxypyridine à terminaisons halogénées avec au moins un composé acétylénique dont l'un des sites réactifs est protégé par un groupe protecteur, de manière à former des terminaisons acétyléniques substituées; et
- (iv) on transforme lesdites terminaisons acétyléniques substituées en terminaisons acétyléniques libres.

5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans l'étape (a) (i), la proportion molaire du diphénolate alcalin à la dihalogénopyridine est de 1/1,02 à 1/2 et la réaction est effectuée à une température de 50 à 300°C.

6- Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que, dans l'étape (b) (iii), ledit composé acétylénique répond à la formule générale



ou à la formule générale

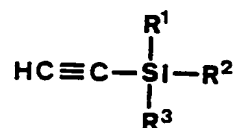


où R^1 , R^2 et R^3 représentent chacun un reste monovalent aliphatique ou aromatique de 1 à 13 atomes de carbone.

7- Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que dans l'étape (b) (iii) la réaction est effectuée en solution dans un solvant organique, en présence d'un composé basique susceptible de fixer les molécules d'hydracide et d'un système catalytique comprenant un composé du cuivre et un composé du palladium, à une température de 20 à 200°C.

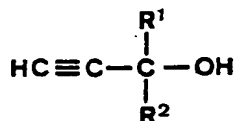
8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit composé du cuivre est un composé cuivreux et en ce que ledit composé du palladium répond à l'une des formules $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$, $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{PR}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CR})_2$ et $\text{Pd}(\text{AsR}_3)_2\text{X}_2$ dans laquelle X est un atome d'halogène et R représente un groupe alkyle, aralkyle ou aryle.

9- Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le composé acétylénique utilisé dans l'étape (b) (iii) est un composé de formule



où R^1 , R^2 et R^3 représentent chacun un reste monovalent aliphatique ou aromatique de 1 à 13 atomes de carbone; et en ce que dans l'étape (b) (iv) on effectue une réaction de désilylation en solution dans un mono-alcool aliphatique en présence d'une base minérale et à une température de 50 à 150°C.

10- Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le composé acétylénique utilisé dans l'étape (b) (iii) est un composé de formule



où R^1 et R^2 représentent chacun un reste monovalent aliphatique ou aromatique de 1 à 13 atomes de carbone; et en ce que dans l'étape (b) (iv) on effectue l'élimination de la cétone de formule $\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2$, en solution dans un solvant organique, en présence d'une base minérale et à une température de 50 à 150°C.

11- Utilisation d'une composition d'oligomères de polyaryloxypyridine à terminaisons acétyléniques dans laquelle ladite composition est chauffée à une température de 100 à 250°C pour former des polymères réticulés.

2605010

25

12- Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que le chauffage est poursuivi à une température de 200 à 300°C

13- Polymère réticulé obtenu selon l'une des revendications 11 et 12.